

**Der Einfluß von Substituenten auf die
durch Metall-Ionen katalysierte Umsetzung
aromatischer Monoester der Phosphorsäure**

Hans Joachim Krauß

1960

Der Einfluß von Substituenten auf die durch Metall-Ionen
katalysierte Umsetzung aromatischer Monoester
der Phosphorsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hans Joachim Krauß

aus

Ludwigshafen am Rhein

1960



Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1957 bis Juli 1960 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eugen B a m a n n , dem Vorstand des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München.

Meinem akademischen Lehrer schulde ich aufrichtigen Dank für das mir in so reichlichem Maße entgegengebrachte Wohlwollen und Vertrauen. Die wissenschaftliche Anleitung, die mir Herr Professor B a m a n n gab und die rege Aufmerksamkeit, die er dem Fortgang meiner Arbeiten schenkte, werden mich stets zu tiefem Dank verpflichten.

Herrn Privatdozenten Dr. Heinrich T r a p m a n n möchte ich an dieser Stelle für die vielen erlebnisreichen Stunden wissenschaftlicher Zusammenarbeit danken.

Es sei mir ferner erlaubt, Herrn Professor Dr. Hermann E y e r , Vorstand des Max v. Pettenkofer-Instituts für Hygiene und Medizinische Mikrobiologie der Universität München, zu danken für die mannigfaltigen Anregungen und Einblicke, die er mir in so lebendiger Weise in seinem akademischen Unterricht vermittelte.

In meinen Dank schließe ich alle Professoren und Dozenten ein, die mir ihre Förderung zuteil werden ließen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einführung	1
B. Der Einfluß der Struktur aromatischer Phosphorsäure-mono-ester auf die Hydrolysegeschwindigkeit	1
I. Die Bedeutung der elektrochemischen Natur des Substituenten für den Umsatz des Esters	1
II. Vergleich der metallionenkatalytischen Hydrolyse stellungsisomerer Substrate	5
1. Auswirkungen im alkalischen Bereich	5
a) p- und m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure	5
b) p- und m-Kresyl-phosphorsäure	6
2. Auswirkungen im sauren Bereich	7
III. Cyclohexanol-phosphorsäure - ein Bindeglied zwischen aliphatischen und aromatischen Estern der Phosphorsäure	9
IV. Die Umsetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration	
Die Lage der pH-Optima und ihre Diskussion	11
1. im alkalischen Bereich	11
2. im sauren Bereich	12
V. Der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Höhe des Esterumsatzes	14
C. Methodik	18
I. Angaben zu den metallionenkatalytischen Versuchen	18
1. Substrate	18
2. Metallsalze	18
3. Der Versuchsansatz	19
II. Bestimmung des anorganischen Phosphats	19
III. Durchführung der pH-Messung	19
D. Zusammenfassung	20
E. Anhang für Tabellen und Kurven	23
F. Literaturverzeichnis	43

Der Einfluß von Substituenten auf die durch Metall-Ionen
katalysierte Umsetzung aromatischer Monoester
der Phosphorsäure

A. Einführung

In grundlegenden und systematischen Untersuchungen reaktionskinetischer Art haben E. Bamann und W.-D. Mütterlein (5, 6) interessante und für das Verständnis um den Ablauf der metallionenkatalytischen Zerlegung von Phosphorsäureestern wichtige Befunde veröffentlicht. Diese Arbeiten offenbaren unter anderem den wesentlichen Einfluß, den die Esterstruktur auf die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters ausübt. Die Autoren richteten ihr Augenmerk zunächst nur auf aliphatische Monoester der Phosphorsäure. Fragenkomplexe, wie sie sich bei aromatischen Monoestern ergeben, blieben bislang unberührt.

Die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke. An Hand von pH- und pS-Aktivitätskurven substituierter aromatischer Phosphorsäure-monoester werden die Beziehungen zwischen Esterstruktur und Hydrolysegeschwindigkeit ermittelt. Auch für das unterschiedliche Verhalten ein und desselben Substituenten in verschiedener Stellung (p- bzw. m-Substitution) wird eine Erklärung angestrebt.

Eine Bereicherung erfahren die bisherigen reaktionskinetischen Arbeiten durch Heranziehung solcher Metallionen-Katalysatoren, die im sauen pH-Bereich wirksam sind (3, 4, 25), so des Thoriums und des Zirkoniums.

B. Der Einfluß der Struktur aromatischer Phosphorsäure-monoester
auf die Hydrolysegeschwindigkeit

I. Die Bedeutung der elektrochemischen Natur des Substituenten
für den Umsatz des Esters

Bei der Einführung verschiedener Substituenten in den Kern beobachtet man je nach der elektrochemischen Natur des Substituenten eine Zu- oder Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit aromatischer Phosphorsäureester. Die Verminderung des Esterumsatzes ist umso größer, je mehr der elektronenabstoßende Charakter des Substituenten ausgeprägt ist. Umgekehrt nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit mit der elektronenanziehenden Wirkung des Substituenten zu. Dabei erscheint die Tatsache bemerkenswert, daß dieses Verhalten substituierter aromatischer Phosphorsäureester nicht von einem bestimmten pH-Wert abhängig ist; die Aussage hat vielmehr Gültigkeit für den gesamten pH-Wirkungsbereich und alle verwendeten Katalysatoren. Die Aktivitäts-pH-Kurven der substituierten Verbindungen liegen in ihrem gesamten Verlauf über bzw. unter der Kurve des

p- und m-substituierte aromatische Verbindungen ein Maß dar für den Einfluß, den die Substituenten auf Grund ihres induktiven und mesomeren Effektes auf die Elektronendichte am Reaktionszentrum haben. Die σ -Werte sind umso positiver, je stärker die elektronenanziehende Wirkung des Substituenten ist (Tab. I).

Tabelle I σ -Werte nach H. H. Jaffé für Substituenten in p-Stellung (29)

- CH ₃	- COO [⊖]	- Cl	- Br
-0,170	+0,132	+0,227	+0,232

Ein stark elektrophiler Substituent läßt demnach im Falle des Vorliegens einer O-P-Bindung eine entsprechende Polarisierung derselben - und damit eine raschere Spaltung beim Einwirken eines Katalysators - erwarten,



während durch Einführung eines elektronenabstoßenden Substituenten - aus analogen Gründen - eine Erschwerung der Spaltbarkeit resultiert.

Die verschieden starke partielle Polarisierung der O-P-Bindung ist nach unseren Untersuchungen die Ursache für die unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeit der substituierten aromatischen Phosphorsäureester. Koordinative Einflüsse spielen bei den m- und p-substituierten Estern keine Rolle ⁴⁾, da die für Ce(III)-Ionen ermittelten "scheinbaren Affinitätskonstanten" nahezu gleich sind (Tab. II, S. 4).

Dies bedeutet, daß die sich bildende Menge an Reaktionszwischenprodukt bei den untersuchten Substraten gleich groß ist, daß aber die Zerfallsgeschwindigkeiten dieser Zwischenprodukte durch elektronenanziehende Substituenten eine Förderung und durch elektronenabstoßende eine Hemmung erfahren.

Der Einfluß von Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit ist bei allen verwendeten Katalysatoren gleichsinnig. Nur in Bezug auf die Höhe des Umsatzes ergeben sich Unterschiede. Ordnet man die verwendeten Katalysatoren nach dem durch sie bewirkten Esterumsatz, so ergibt sich folgende Aktivitätsreihe:

⁴⁾ Eine Untersuchung koordinativer Einflüsse an o-substituierten aromatischen Phosphorsäureestern bereitet aus methodischen Gründen vorerst noch Schwierigkeiten.

a) im alkalischen Bereich:



b) im sauren Bereich:

La, Ce(III) und Ce(IV) sind
praktisch wirkungslos



Tab. II Affinitätskonstanten einiger Phosphorsäureester
nach zweistündiger Hydrolyse mit dreiwertigen Cer-Ionen ⁺

Ester	K _A	pS am Wp
p-Kresyl-phosphorsäure	146	2,16
Phenyl-phosphorsäure	132	2,12
p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure	170	2,23
p-Chlor-phenyl-phosphorsäure	141	2,15

⁺) Die Affinitätskonstanten wurden aus Abb. 10 im tabellarischen Teil der Arbeit nach L. Michaelis (24) ermittelt.

II. Vergleich der metallionenkatalytischen Hydrolyse stellungsisomerer Substrate

1. Auswirkungen im alkalischen Bereich

a) p- und m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

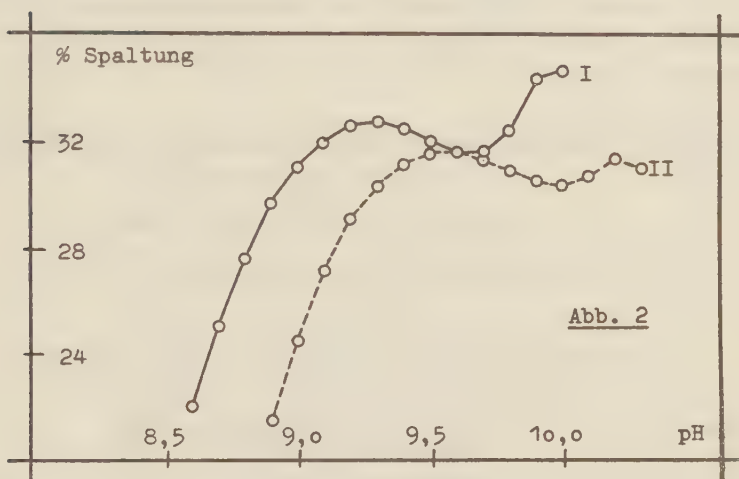


Abb. 2 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Carboxy-phenyl-phosphorsäure
durch vierwertige Cer-Ionen

I = p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure [†])

II = m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 6 Stunden; Zugabefolge B.

Im Falle der Carboxy-phenyl-phosphorsäure wird die p-substituierte Verbindung bei der Einwirkung der Katalysatoren La^{+++} , Ce^{+++} , Ce^{++++} , Zr^{++++} und Th^{++++} merklich schneller gespalten als der m-substituierte Ester (Abb. 2).

[†]) Die Verschiebung der pH-Optima im Falle der p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure gegenüber dem m-Analogen zum Neutralpunkt hin läßt sich durch den stärker ausgeprägten elektronenanziehenden Effekt des Substituenten in p-Stellung erklären (vgl. S. 7).

Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu sehen, daß der Einfluß des Substituenten mit zunehmender räumlicher Entfernung vom Reaktionszentrum zunimmt, da die Verminderung der Elektronendichte an der O-P-Bindung durch die elektronenanziehende Wirkung der Carboxygruppe größer ist, wenn der elektrophile Substituent in p-Stellung steht. Für die Richtigkeit dieser Deutung sprechen auch die von L. P. Hammett (17) auf experimentellem und von H. H. Jaffé (19) auf mathematischem Wege ermittelten Substitutionskonstanten. Danach ist die elektronenanziehende Wirkung der p-Carboxygruppe größer als die der m-Carboxygruppe (Tab. III).

Tabelle III σ -Werte nach H. H. Jaffé für Substituenten in m- und p-Stellung (29)

	$-\text{COO}^{\ominus}$	$-\text{CH}_3$
para	+0,132	-0,170
meta	+0,115	-0,069

b) p- und m-Kresyl-phosphorsäure

Den vorausgehenden Ausführungen entsprechend ist zu folgern, daß sich der Einfluß der elektronenabstoßenden $-\text{CH}_3$ -Gruppe (Vergleich der p-Kresyl-phosphorsäure mit der m-substituierten Verbindung) in p-Stellung als größer erweist als in der m-Stellung. Wie unsere experimentellen Befunde zeigen, ist in der Tat der hydrolysehemmende Effekt eines p-situierten elektronenabstoßenden Substituenten höher als der des m-situierten (Abb. 3). Die Substitutionskonstanten der Methylgruppe in p- und m-Stellung (Tab. III) bestätigen unsere Ergebnisse.

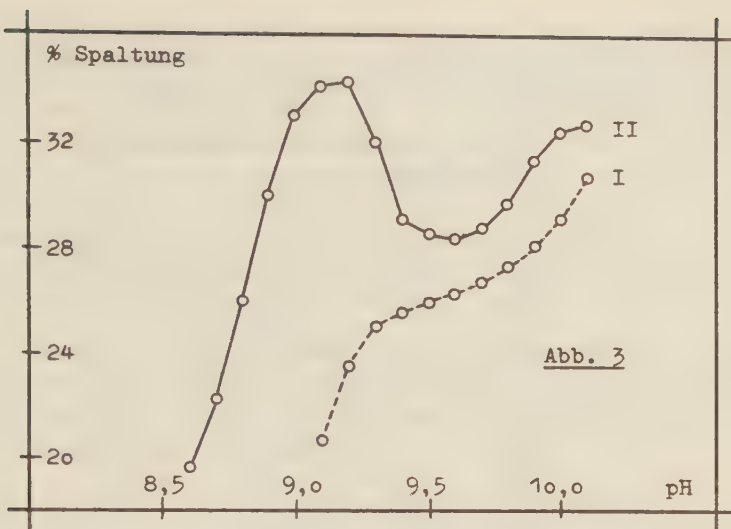


Abb. 3 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Kresyl-phosphorsäure durch vierwertige Cer-Ionen

I = p-Kresyl-phosphorsäure

II = m-Kresyl-phosphorsäure ⁺)

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $1,5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 6 Stunden; Zugabefolge B.

2. Auswirkungen im sauren Bereich

Die von uns im sauren Bereich erhobenen Befunde erlauben die Aussage, daß die Metallionenkatalyse im sauren Milieu den gleichen Gesetzen folgt wie im alkalischen Medium; so konnten wir zeigen, daß - ebenso wie im alkalischen Milieu - die Hydrolysegeschwindigkeit bei allen untersuchten Estern von der Stellung des Substituenten im Molekül und von der elektro-chemischen Natur des eingeführten Restes abhängt. Beim Vergleich der p-substituierten Verbindungen mit den m-Isomeren erweist sich der Einfluß des Substituenten in p-Stellung

⁺) Die leichte Verschiebung der pH-Optima im Falle der m-Kresyl-phosphorsäure gegenüber der analogen p-Verbindung erklärt sich auch hier (vgl. S. 5) durch den stärker ausgeprägten elektronenabstoßenden Effekt des Substituenten in p-Stellung.

stets am größten, sowohl bei elektronenanziehenden Substituenten im Sinne einer Hydrolysenbeschleunigung, als auch bei elektronenabstoßenden Resten, die eine Verzögerung der Hydrolysegeschwindigkeit bewirken (Abb. 4)

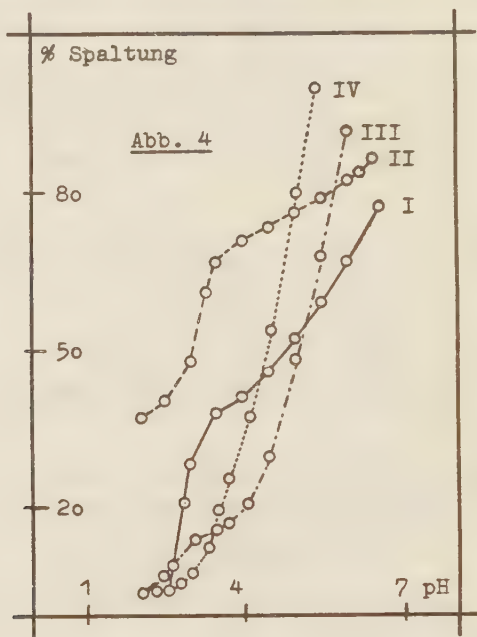


Abb. 4 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Kresyl-phosphorsäure und der Carboxy-phenyl-phosphorsäure durch Thorium-Ionen

- I = p-Kresyl-phosphorsäure
- II = m-Kresyl-phosphorsäure
- III = m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure
- IV = p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchloridlösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 6 Stunden; Zugabefolge B.

Die bei der metallionenkatalytischen Esterhydrolyse im sauren Bereich anzunehmenden Reaktionszwischenprodukte dürften nicht - oder nicht ausschließlich - aus dem Substrat-Anion und dem Metall-Kation Th^{++++} , sondern auch aus dem Substrat-Anion und einem basischen Metall-Ion (z.B. $\text{Th}(\text{OH})_2^{++}$) zustandekommen. Die Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems - im

vorliegenden Falle die Elemente Zirkonium und Thorium - bilden nämlich im sauren Gebiet bereits ab $\text{pH} = 2$ lösliche und unlösliche Hydroxydkomplexe deren unterschiedliche Zusammensetzung vom pH -Wert des Reaktionsgemisches und von der Konzentration an Metall-Ionen abhängig ist (20, 21, 22, 25). Jedem der vorliegenden verschieden kondensierten Komplexe dürfte eine katalytische Wirksamkeit zukommen, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Hierbei schreiben wir der monokondensierten Form $\text{Th}(\text{OH})_2^{++}$ eine optimale Aktivität zu. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist erst mit genauer Kenntnis der sich bildenden zerfallbaren Zwischenprodukte möglich.

Dadurch sind weitgehend ähnliche Verhältnisse gegeben, wie sie E. Bamann und W.-D. Mütterlein (5, 6) für das alkalische Medium formulierten. Jedenfalls sind die von uns zunächst für die Katalyse im sauren Bereich erwarteten einfachen Reaktionsverhältnisse nicht gegeben.

III. Cyclohexanol-phosphorsäure, ein Bindeglied zwischen aliphatischen und aromatischen Estern der Phosphorsäure

Das Cyclohexanol hat mit den aromatischen Verbindungen lediglich die ringförmige Struktur gemeinsam. In seinem chemischen Verhalten weist es jedoch eine weitgehende Ähnlichkeit mit den aliphatischen Alkoholen auf. Es nimmt also eine Zwischenstellung zwischen Aliphaten und Aromaten ein. Diese Überlegungen waren für uns maßgebend, als wir die Cyclohexanol-phosphorsäure in unsere metallionen-katalytischen Versuche miteinbezogen. E. Bamann und Mitarbeiter (5, 6, 8, 9, 10) stellten fest, daß aliphatische Phosphorsäureester durch dreiwertige Cer-Ionen besser gespalten werden als durch $\text{Ce}(\text{IV})$ -Ionen (5, 6, 10). Erwartungsgemäß führten unsere Untersuchungen an der Cyclohexanol-phosphorsäure zu dem Resultat, daß diese wegen ihrer chemischen Verwandtschaft mit den Aliphaten in ihrem hydrolytischen Verhalten gegenüber Metallionen-Katalysatoren den Gesetzen folgt, die für aliphatische Phosphorsäureester Gültigkeit haben. Der Einfluß von $\text{Ce}(\text{IV})$ -Ionen ist im Falle der Cyclohexanol-phosphorsäure wesentlich geringer als der von dreiwertigen Cer-Ionen (Abb. 5). Von den aliphatischen Phosphorsäureestern ist bekannt, daß die Höhe des Umsatzes bei katalytischen Spaltungen eine Funktion der Kettenlänge des organischen Restes ist (5, 6, 8, 16), die sich darin zu erkennen gibt, daß mit zunehmender Kettenlänge des organischen Restes die Umsetzungsgeschwindigkeit abnimmt. Hinsichtlich der Umsatzhöhe bei metallionenkatalytischen Zerlegungen ist der Phosphorsäureester des Cyclohexanols in der homologen Reihe der geradkettigen aliphatischen Phosphorsäureester zwischen Amyl- und Cetylphosphat einzustufen. Diese Aussage gilt für alle von uns verwendeten Katalysatoren.

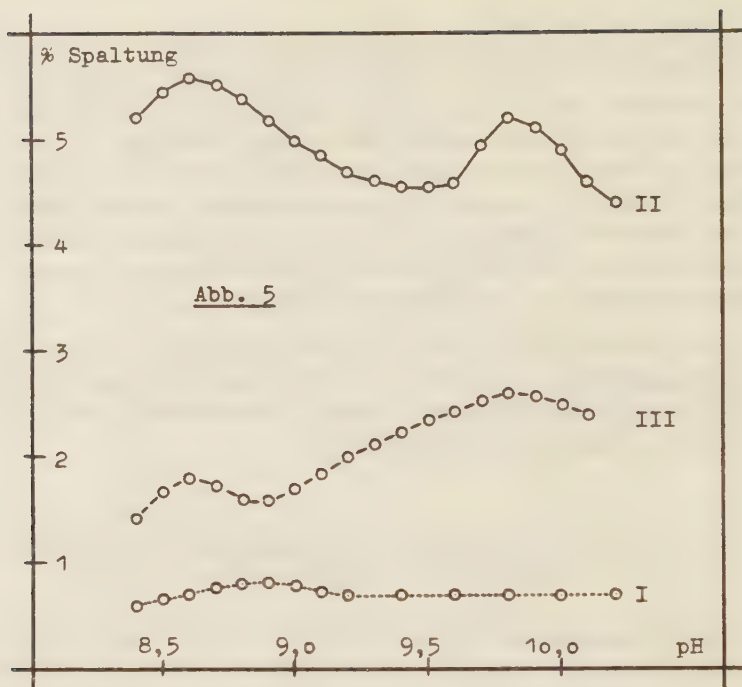


Abb. 5 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Cyclohexanol-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

I = Lanthan-Ionen als Katalysator

II = Cer(III)-Ionen als Katalysator

III = Cer(IV)-Ionen als Katalysator

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Reaktionszeit: 96 Stunden; Zugabefolge B.

IV. Die Umsetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Die Lage der pH-Optima und ihre Diskussion

1. Im alkalischen Bereich

Das Auftreten zweier pH-Wirkungsoptima bei der metallionenkatalytischen Zerlegung von aliphatischen Phosphorsäureestern im alkalischen Medium ist eine von E. Bamann und W.-D. Mütterlein (5, 6) entdeckte Erscheinung. Sie erfährt durch unsere Beobachtungen an aromatischen Substraten eine weitere Stütze. Während das zweite Maximum - auch nach unseren Befunden - nur wenig schwankend um $\text{pH} = 10$ liegt, ist die Lage des ersten Optimums im schwächer alkalischen Gebiet größeren Verschiebungen unterworfen.

Für das Zustandekommen der pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit sind sowohl die Eigenart des Katalysators als auch jene des Substrats mitbestimmend (5, 8). Schöne Beispiele für den Einfluß der Struktur der Alkoholkomponente des Esters auf die Verschiebung des ersten Optimums sind in der Untersuchung von E. Bamann und W.-D. Mütterlein (6) aufgeführt. Die Bedeutung aber, die die Art des Katalysators für die Lage des ersten Spaltungsoptimums hat, wird in besonders anschaulicher Weise durch unsere Befunde hervorgehoben; Den erwähnten Autoren dienten Salze aus der Reihe der Seltenen Erdmetalle als Katalysatoren. Diese Katalysatoren weisen in ihrer Acidität Unterschiede auf (9, 30), was sich u.a. dadurch zu erkennen gibt, daß die Hydroxyde des vier- und dreiwertigen Cers bei geringerer, die des Lanthans erst bei weiter zunehmender Hydroxylionenkonzentration ausfallen. Aus diesen Aciditäts-Unterschieden resultiert, daß das erste pH-Wirkungsoptimum im Falle der Verwendung von Cer(IV)-Ionen und Cer(III)-Ionen näher zum Neutralpunkt verschoben ist als bei Verwendung von Lanthan-Ionen. Die nunmehr als Katalysatoren herangezogenen Zirkonium- und Thorium-Ionen neigen bei noch niedrigeren pH-Werten zur Hydroxydbildung, d.h. sie besitzen eine wesentlich höhere Acidität. Auf den Verlauf der Aktivitäts-pH-Kurven wirkt sich diese Tatsache in der Weise aus, daß das erste Spaltungsoptimum bei Verwendung von Metall-Ionen der vierten Nebengruppe des Periodensystems noch näher zum Neutralpunkt rückt als bei der Einwirkung von Ionen der Seltenen Erdmetalle (Abb. 6).

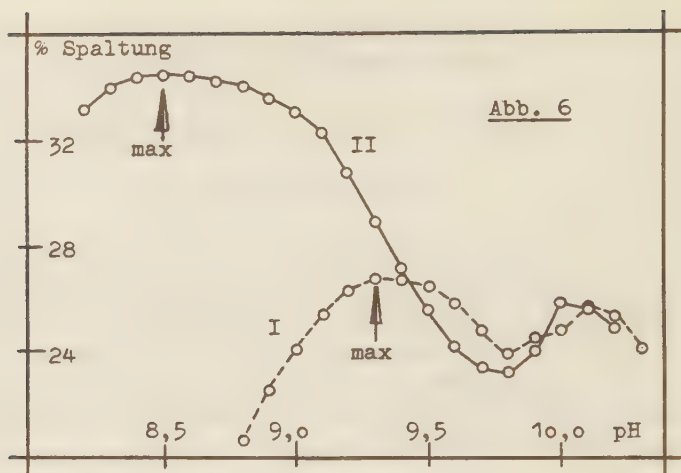


Abb. 6 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der *m*-Carboxy-phenyl-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

I = $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

II = $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 6 Stunden; Zugabefolge B.

2. Im sauren Bereich

Bei hydrolytischen Versuchen mit Phosphorsäureestern im sauren Milieu unter Verwendung von H_2SO_4 bei Siedetemperatur wurde früher schon ein Wirkungsoptimum beobachtet (2, 11, 12, 13), das W. W. Butcher und F. H. Westheimer (11) durch die Annahme erklären, bis pH 4 läge das gut verseifbare Mono-Anion ROPO_3H^- des Substrats vor, während bei höheren pH-Werten das schlechter hydrolysierbare Substrat-Di-Anion ROPO_3^{2-} dominiere. E. Bamann und Mitarbeiter (3, 15, 25) beschrieben in jüngster Zeit bei aliphatischen Phosphorsäureestern ebenfalls das Auftreten eines Spaltungsoptimums im sauren Bereich. Die Autoren untersuchten die Hydrolyse in Anwesenheit von Zirkonium- bzw. Thorium-Ionen als Katalysatoren bei 37°C . Die in diesem Zusammenhang mit herangezogene Phenyl-phosphorsäure als Prototyp der aromatischen Phosphorsäureester zeigte jedoch im sauren Medium anstelle eines Maximums der Spaltung nur eine leichte Ausstülpung der Aktivitäts-pH-Kurve (3, 25). Die gleiche Beobachtung machten wir bei den substituierten aromatischen Phosphorsäureestern (Abb. 7). Ein eindeutiges Maximum im sauren Bereich tritt also bei den untersuchten aromatischen Verbindungen nicht auf.

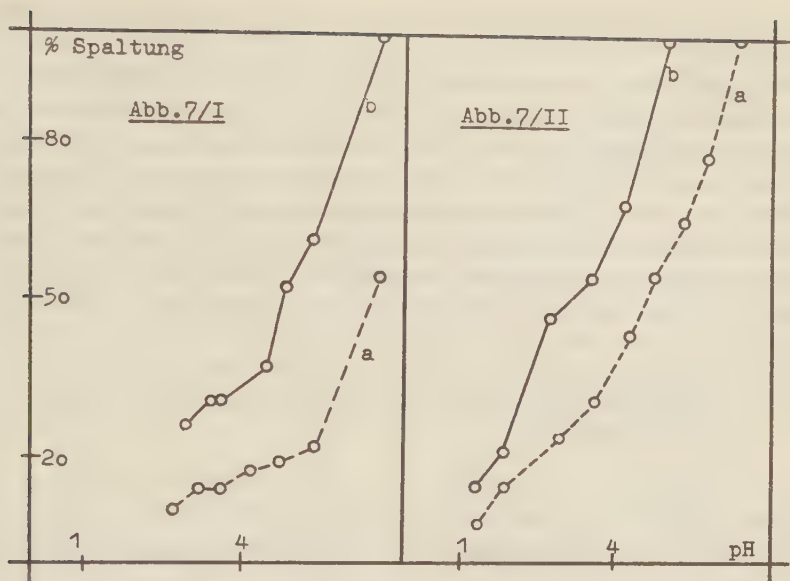


Abb. 7 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure durch Zirkonium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

- I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
 a = nach zwei Stunden
 b = nach sechs Stunden
- II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
 a = nach zwei Stunden
 b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ (II) Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

V. Der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Höhe des Esterumsatzes

Bei dem unseren metallionenkatalytischen Versuchen im alkalischen Gebiet zu Grunde liegenden Verhältnis von Substrat zu Katalysator konnten wir im sauren Medium bei Verwendung von Zirkonium- und Thorium-Ionen erst in der Nähe des Neutralpunktes (ab pH 6) eine - allerdings stark ansteigende - Hydrolyse ausmessen. Bei Erhöhung der Katalysatormenge auf das Fünffache setzt demgegenüber die Spaltung bereits bei pH 2 ein; sie steigt bis pH 4 schwach an und nimmt dann bis pH 7 stark zu. Im Falle der Anwendung einer zehnfachen Katalysatormenge steigt die Hydrolyse bereits ab pH 2 sehr stark an (Abb. 8).

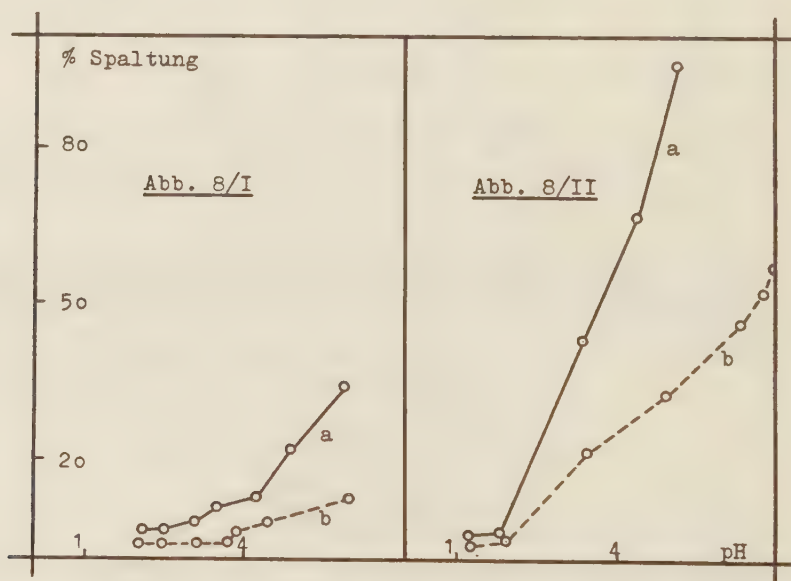


Abb. 8 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Kresyl-phosphorsäure durch Zirkonium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

a = nach sechs Stunden

b = nach zwei Stunden

II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

a = nach sechs Stunden

b = nach zwei Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ (II) Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

Für diese Beobachtung sehen wir folgende Möglichkeit einer Erklärung: die Hydrolysegeschwindigkeit ist abhängig vom Vorliegen einer ausreichenden Menge aktiven Katalysators (s. S. 8 ff), von der Konzentration des verseifbaren Substrat-Anions (s. S. 12) und von der Dissoziationskonstante des Reaktionszwischenproduktes. Die Forderung nach einer ausreichenden Menge aktiven Katalysators im sauren Gebiet ist erfüllt, wenn die Katalysatormenge im Versuchsansatz auf das Fünffache erhöht ist. Dabei wird gleichzeitig die Dissoziation des Reaktionszwischenproduktes so weit zurückgedrängt, daß genügend zerfallbare Zwischenverbindung vorliegt. Bei Anwendung einer fünffachen Katalysatormenge nimmt der Anteil der aktiven Komplexe in der Katalysatorlösung oberhalb pH 4,5 zu, wodurch der schnell ansteigende Umsatz erklärt wird. Die Verwendung der zehnfachen Katalysatormenge gewährleistet bereits im stärker sauren Gebiet das Vorliegen katalytisch wirksamer Komplexe, was den raschen Anstieg des Umsatzes ab pH 2 deutet.

An dieser Stelle sei noch eine weitere Frage diskutiert, die sich im Zusammenhang mit der Katalysatorkonzentration ergibt. Schon in einer Reihe früherer Untersuchungen ist es wünschenswert erschienen, die katalytische Aktivität von Metall-Ionen untereinander zu vergleichen (2a, 5, 6, 10, 10a, 10b, 25, 29a, 29b). Die Wege dazu waren verschieden; sie bedürfen einer kritischen Würdigung:

Wenn man den metallionenkatalytischen Versuchen stöchiometrische Verhältnisse zwischen Phosphorsäuremonoestern und dem drei- bzw. vierwertigen Katalysator zu Grunde legt - das bedeutet im Falle eines dreiwertigen Katalysators (Ce^{+++} , La^{+++}) ein Verhältnis von 3 : 2, bei einem vierwertigen Katalysator (Ce^{++++} , Zr^{++++} , Th^{++++}) ein Verhältnis 2 : 1 -, so erweisen sich die Cer(III)-Ionen in ihrer katalytischen Aktivität gegenüber aromatischen Estern im alkalischen Milieu den vierwertigen Cer-Ionen ebenbürtig ⁺). Diese einfachen Verhältnisse liegen aber nicht vor, da für die Reaktion zwischen Substrat und Katalysator nach E. Bamann und W.-D. Mütterlein (5) basische Metall-Ionen (z.B. $\text{Ce}(\text{OH})^{++}$, $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$) angenommen werden müssen.

Auch auf dem Wege über die Erstellung von Aktivitäts-pS-Kurven ist ein Vergleich von Katalysator-Aktivitäten versucht worden (5, 8, 15, 25). Ergebnisse dieser Art konnten durch Berücksichtigung der in Aktivitäts-pK-Kurven

⁺) Berücksichtigt man bei Verwendung von Cer(IV)-Ionen die Vierwertigkeit des Katalysators nicht und wahrt das Verhältnis Substrat zu Katalysator = 3 : 2 - liegt also das Cer(III)- und das Cer(IV)-Salz in gleicher Molarität vor -, so wird der durch Cer(IV)-Ionen bedingte Umsatz bei aromatischen Monoestern der Phosphorsäure höher befunden.

zum Ausdruck kommenden Verhältnisse noch besser fundiert werden (4a, 6, 7a, 8, 25, 29c). Aber erst die sich aus einem synoptischen Vergleich beider Aktivitäts-Kurven ergebenden Aussagen werden unter Mitberücksichtigung der Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Wasserstoffionenkonzentration dem Ziele noch näher kommen.

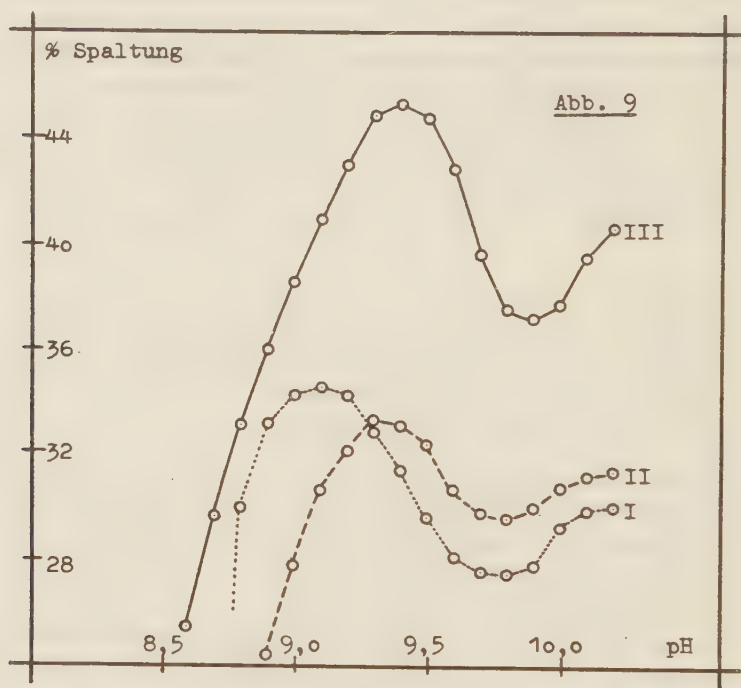


Abb. 9 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Chlor-phenyl-phosphorsäure durch drei- und vierwertige Cer-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

- I = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator
 II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator
 III = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 6 Stunden; Zugabefolge B.

Die so erhaltene Vergleichsmöglichkeit wird den praktischen Bedürfnissen genügen. Man darf dabei aber nicht übersehen, daß bei der metallionenkatalytischen Aktivität oft verschiedene - voraussichtlich auch verschieden wirksame - Formen der basischen Metall-Ionen (für das dreiwertige Cer: $\text{Ce}(\text{OH})^{++}$ und $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$; für das vierwertige Cer: $\text{Ce}(\text{OH})^{+++}$, $\text{Ce}(\text{OH})_2^{++}$ und $\text{Ce}(\text{OH})_3^+$) in die Reaktionen eingehen, worauf bereits vorstehend verwiesen wurde. Die im alkalischen, aber auch im sauren (s. S. 9) Bereich nebeneinander und in unterschiedlicher Menge [†]) vorliegenden Metallhydroxyd-Formen, die unterschiedlich zusammengesetzte Reaktionszwischenverbindungen mit möglicherweise auch verschiedenen Zerfallskonstanten zur Folge haben, bedingen, daß die experimentell ermittelten Aktivitäts-Kurven "Mischkurven" darstellen. ⁺⁺)

Im Falle des Vergleichs der Wirksamkeit von Cer(III) - und Cer(IV) -Ionen gegenüber aliphatischen Monoestern der Phosphorsäure im alkalischen Bereich liegen die Verhältnisse so extrem, daß man schon auf Grund der bisherigen Ergebnisse den aus Cer(III) -Salzen hervorgehenden Katalysatoren die größere Aktivität zuschreiben kann. Zur eindeutigen Klärung der Verhältnisse bei den aromatischen Phosphorsäuremonoestern sind demgegenüber weitere Untersuchungen notwendig.

[†]) Von den Thoriumverbindungen ist bekannt (20, 21, 22), daß bei verschiedenen Konzentrationen der Thoriumsalze im sauren Bereich Verschiebungen des Gleichgewichts stattfinden, in dem die unterschiedlich kondensierten Komplexe zueinander stehen.

⁺⁺) Dem Wertigkeitswechsel $\text{Ce}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{IV})$ während der Reaktion muß dabei ebenfalls Beachtung zukommen.

C. Methodik

I. Angaben zu den metallionenkatalytischen Versuchen

1. Substrate

- a) Phenyl-phosphorsäure als $C_6H_5O_4PNa_2 \cdot 2H_2O$ (254, 106); E. Merck, Darmstadt, List. Nr. 3108;
- b) Cyclohexanol-phosphorsäure als $C_6H_{11}O_4PNa$ (315, 49), dargestellt nach K. Horiuchi (18), nach Überführung in das K-salz;
- c) m-Kresyl-phosphorsäure als $C_7H_9O_4P$ (188, 12), dargestellt analog der von K. W. Rosenmund und H. Vogt (27) für p-Chlor-phenyl-phosphorsäure angegebenen Vorschrift;
- d) p-Kresyl-phosphorsäure als $C_7H_9O_4P$ (188, 12), dargestellt nach M. Rapp (26);
- e) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure als $C_7H_7O_6P$ (218, 11), dargestellt nach C. Manaka (23);
- f) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure als $C_7H_7O_6P$ (218, 11), dargestellt nach R. Anschütz und G. D. Moore (1);
- g) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure als $C_6H_6O_4PCl$ (208, 53), dargestellt nach K. W. Rosenmund und H. Vogt (27);
- h) p-Brom-phenyl-phosphorsäure als $C_6H_4O_4PBrBa$ (388, 55), dargestellt nach F. Zetzsche und M. Nachmann (31), nach Überführung in das K-salz;

2. Metallsalze

- a) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (434, 25), E. Merck, Darmstadt, List. Nr. 2271;
- b) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ p.a. (404, 326), E. Merck, Darmstadt, List. Nr. 2274;
- c) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ p.a. (433, 04), E. Merck, Darmstadt, List. Nr. 5326 und Riedel de Haen, Seelze-Hannover, List. Nr. 31617;
- d) $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ chem. rein (552, 22), Riedel de Haen, Seelze-Hannover, List. Nr. 14783;
- e) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ p.a. (322, 26), Riedel de Haen, Seelze-Hannover, List. Nr. 31670;

3. Der Versuchsansatz

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, Substratlösung und Katalysator in der jeweils angegebenen Konzentration. Bei Versuchen im sauren Medium wurde das gewünschte pH mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure unter Zusatz von 4 ml 2,5n Ammoniumchloridlösung eingestellt. Die Reaktionsteilnehmer wurden nach Zugabefolge B (7) zum Versuchsansatz vereinigt. Während der Versuchszeit wurden die Gemische bei 37°C in einem Schüttelthermostaten gehalten. Die "Nullstopnungen" erfolgten stets sofort nach dem Zusammengeben der Reaktionsteilnehmer. Der Zusatz eines Konservierungsmittels war nicht erforderlich. Die dem Reaktionsgemisch zu verschiedenen Meßzeiten entnommenen aliquoten Teile betrugen 2,0-0,5 ml, bei fortgeschrittener Spaltung der Substrate 0,25-0,1 ml, entsprechend einer optimal bestimmbaren Menge von 30-70 % P.

Für alle Versuche wurde in einem Blindversuch die Eigenspaltung des Substrats ermittelt. Sie lag stets zwischen 0 und 1,5% und wurde von der im Hauptversuch gefundenen Spaltung subtrahiert.

II. Bestimmung des anorganischen Phosphats

Das bei der Spaltung der Substrate entstandene anorganische Phosphat bestimmten wir nach der Methode von C. H. Fiske und Y. Subarow (14), modifiziert von K. Schriever, E. Bamann und R. Toussaint (28), in einem lichtelektrischen Kolorimeter (Modell VI) nach B. Lange. Die Proben wurden 20 Minuten lang bei 37°C entwickelt. Bei der Zugabe von Molybdän-Schwefelsäure gelegentlich auftretende Trübungen entfernten wir unmittelbar vor der kolorimetrischen Bestimmung durch Zentrifugieren.

III. Durchführung der pH-Messung

Unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktionsteilnehmer wurde der pH-Wert des Versuchsansatzes bestimmt. Bei jeder Entnahme erfolgte weiterhin eine pH-Kontrolle. Die Messung der pH-Werte führten wir mit einem Potentiometer nach L. Pusl durch.

D. Zusammenfassung

Für die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der metallionenkatalytischen Zerlegung substituierter aromatischer Phosphorsäureester ist die elektrochemische Natur des Substituenten von ausschlaggebender Bedeutung. Die hierbei auftretenden Gesetzmäßigkeiten werden aufgezeigt und wie folgt gedeutet: die elektronenabstoßende Wirkung eines Substituenten verursacht gegenüber der unsubstituierten Bezugssubstanz eine Verminderung der Hydrolysegeschwindigkeit, elektronenanziehende Reste üben dagegen einen fördernden Einfluß aus. Für die untersuchten Substituenten ergibt sich die Sequenz:



Eine weitvolle Stütze finden die Erklärungen in den Jafféschen Substitutionskonstanten.

An Hand zahlreicher Aktivitäts-pH-Kurven wird dargelegt, welchen Gesetzen ein und derselbe Substituent in seinem Einfluß auf die katalytische Esterhydrolyse folgt: Substituenten in p-Stellung wirken sich stets stärker auf die Hydrolysegeschwindigkeit aus als m-situierte Reste; elektronenabstoßende Substituenten wirken im Sinne einer Hydrolyseverzögerung, elektrophile Reste im Sinne einer Hydrolysenbeschleunigung. Beim Vergleich des Verhaltens stellungsisomerer Substrate unter Einwirkung von Metall-Ionen-Katalysatoren wird beobachtet, daß die jeweils stärker elektronenanziehende, bzw. schwächer elektronenabstoßende Gruppierung eine leichte Verschiebung des ersten Spaltungsoptimums im schwach alkalischen Bereich zum Neutralpunkt hin bewirkt.

Die eingehende Untersuchung des Verhaltens der Cyclohexanol-phosphorsäure bei der Einwirkung von katalytisch wirksamen Metall-Ionen führt zu dem Ergebnis, daß sich dieser Ester - trotz seiner ringförmigen Struktur - wie ein geradkettiger aliphatischer Phosphorsäureester verhält.

Bei der Diskussion der in den Aktivitäts-pH-Kurven auftretenden beiden Spaltungsoptima im alkalischen Gebiet wird die Erscheinung erklärt, daß Katalysatoren aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems das erste Maximum im schwach alkalischen Bereich infolge ihrer höheren Acidität mehr zum Neutralpunkt hin verschieben, als es die Ionen aus der Reihe der Seltenen Erdmetalle vermögen. Im sauren Medium wird im Gegensatz zur katalytischen Hydrolyse nichtaromatischer Substrate kein ausgesprochenes Optimum beobachtet.

Für die Erscheinung, daß beim Einwirken von Zirkonium- und Thorium-Ionen auf aromatische Monoester der Phosphorsäure im stärker sauren Bereich (pH 2-4) die Hydrolyse erst bei erhöhter Katalysatorkonzentration einsetzt, wird eine Erklärung gegeben. Schließlich werden in einer kurzen Betrachtung die Voraussetzungen erörtert, unter denen ein Aktivitätsvergleich zwischen drei- und vierwertigen Cer-Ionen möglich ist; unter Wahrung stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Substrat und Katalysator sind Cer(III)-Ionen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit den Cer(IV)-Ionen ebenbürtig. Da aber in die Reaktionen verschiedene Metallhydroxydformen eingreifen, über deren Gleichgewichtsverhältnisse im Reaktionsmilieu zu wenig bekannt ist, kann noch keine exakte Beschreibung der im einzelnen nebeneinander bestehenden Reaktionszwischenprodukte gegeben werden. Bei der Spaltung aromatischer Phosphorsäure-monoester darf aus diesem Grunde noch nicht entschieden werden, ob den Cer(III)-Ionen oder den Cer(IV)-Ionen größere katalytische Aktivität zukommt. Im Falle der aliphatischen Phosphorsäure-monoester dagegen kann auf Grund extremer Aktivitätsunterschiede die Aussage als berechtigt gelten, daß die Cer(III)-Ionen katalytisch wirksamer als die Cer(IV)-Ionen sind.

E. Anhang für Tabellen und Kurven

Die nachfolgenden Tabellen und Kurven dienen der Dokumentation der im theoretischen Teil der Arbeit vorgenommenen Ableitungen.

Tabelle IVa Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Mono-phenyl-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2, 5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,3	8,4	8,7	9,0	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,3	10,4	
2 ^h	0,7		1,4	3,2	3,5	3,3		3,6		4,3		4,2	
6 ^h		2,0	3,2	7,0	8,1		7,8		9,3	9,6	9,4		

b) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	8,6	8,7	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,8	10,0	10,1	10,2	
2 ^h	1,7		12,0	21,0		23,0		21,0	21,0	21,7	22,3	20,0	
6 ^h	3,8	18,5		29,8	30,0		28,2		23,6	23,7	25,2	24,6	

c) (K)/Ans. = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,6	8,7	9,0	9,2	9,4	9,5	9,7	9,8	9,9	10,0	10,2	10,4
2 ^h	6,9		12,0		18,3		21,0	20,0		19,6	20,3	20,2	19,7
6 ^h		22,3		31,1		30,0			27,7		28,4	30,0	29,4

d) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,6	8,7	9,0	9,4	9,5	9,7	9,8	9,9	10,0	10,2	10,3	10,4
2 ^h	10,7		16,0			29,0	28,0		27,0	28,0	27,5		26,5
6 ^h		29,7		39,3	37,1			31,0		34,0	34,9	34,0	

e) (K)/Ans. = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,5	8,9	9,3	9,4	9,8	9,9	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6
2 ^h	16,6	20,5	20,8		16,7	14,3			10,5		11,8	11,3	
6 ^h	22,7	26,6	23,3	20,6			15,9	14,2		14,7	15,2		13,5

f) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,5	8,9	9,3	9,4	9,8	9,9	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6
2 ^h	23,6	26,8	25,7		21,2	18,2			12,6		13,5	12,8	
6 ^h	29,5	31,8	27,0	25,2			18,3	16,0		16,7	17,2		15,0

g) (K)/Ans. = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	7,9	8,2	8,4	8,8	8,9	9,2	9,6	9,7	10,0	10,2	10,3	10,4	
2 ^h		43,6	45,7		41,7	38,2		32,7	30,4	32,6	32,2	32,3	
6 ^h	55,4		52,8	47,5		42,0	35,6		32,6	36,7	36,5	35,1	

h) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	8,8	8,9	9,2	9,6	9,7	10,0	10,2	10,3	10,4			
2 ^h	52,0		47,6	43,4		38,0	32,7	35,0	36,5	35,0			
6 ^h	61,6	57,8		52,7	46,3		39,0	41,2	41,5	39,8			

i) (S)/Ans. = $3 \cdot 10^{-5}$ Mol (K)/Ans. = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

pH	1,5	2,0	2,5	3,5	4,0	4,2	4,5	4,9	5,1	5,4	5,9	6,1	7,0
2 ^h	8,6	10,8		31,3	36,6		39,6		46,3			63,5	81,6
6 ^h	12,9		30,3	51,5		71,0		77,8		90,1	96,1		100,0

k) (S)/Ans. = $3 \cdot 10^{-5}$ Mol (K)/Ans. = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	1,5	2,0	2,7	2,8	3,1	3,4	3,6	4,2	4,3	4,7	5,4	6,0
2 ^h		3,2		24,7	60,0		63,2	65,5		77,3	93,6	100,0
6 ^h	4,3	7,5	55,9		90,3	94,5			100,0			

Tabelle IVb Aktivitäts-pS-Kurven bei der Spaltung der Mono-phenyl-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer pH 9,0, zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die abgespaltenen γ P an.

a) $(K)/\text{Ans.} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

$-\lg [S]$	3,66	2,96	2,66	1,96	1,66	0,96	0,66
2^h	30	110	285	1150	1800	1730	785
6^h	30	110	300	1660	2020	3460	2120

b) $(K)/\text{Ans.} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

$-\lg [S]$	3,66	2,96	2,66	1,96	1,66	0,96	0,66
2^h	30	150	300	1140	1280	1360	1020
6^h	30	155	310	1140	1680	2560	2160

Tabelle IVc Aktivitäts-pK-Kurven bei der Spaltung der Mono-phenyl-phosphorsäure durch dreiwertige Cer-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer pH 9,0, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Reaktionszeit 2 bzw. 6 Stunden; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

$[K]$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$
2^h	0,7	1,0	12,0	66,0
6^h	0,8	1,4	18,3	89,7

Tabelle V Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung einiger p-substituierter aromatischer Phosphorsäureester durch Lanthan-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabebefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,6	9,1	9,4	9,7	10,0	10,1				
2 ^h	0,5	0,6	0,8	1,4	2,0	2,2	2,4				
6 ^h		0,8	1,2	2,0	3,7	4,1	5,5				

b) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

pH	8,4	9,0	9,2	9,4	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0	10,2	
2 ^h	5,4	6,5	7,7	12,0	14,0	15,0			16,7	18,1	
6 ^h	5,4	6,5		12,0		18,5	26,8	27,5	27,5		

c) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

pH	8,5	8,6	8,9	9,2	9,5	9,8	10,0	10,2	10,3	10,4	
2 ^h	5,2		7,5	9,9	13,1	16,5	17,9			18,9	
6 ^h		6,1		11,5	16,2	23,4	27,7	29,0	29,0		

d) p-Brom-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,6	8,7	9,0	9,2	9,4	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4
2 ^h	0,8	1,0		1,5		3,4	6,1	7,8		8,3	8,0	
6 ^h		2,6	2,6	4,4	6,1	8,4	14,7		15,9		16,4	16,0

Tabelle VI Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung einiger p-substituierter aromatischer Phosphorsäureester durch dreiwertige Cer-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure

pH	8,7	9,2	9,3	9,6	9,85	10,0	10,1	10,2	10,4				
2 ^h	4,0		18,8	20,3	19,1	20,0	20,5	20,8	20,1				
6 ^h	4,0	28,2		23,8	22,4	22,7	23,2	23,5	22,6				

b) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,4	8,8	8,9	9,1	9,2	9,4	9,5	9,6	9,8	10,0	10,1	10,2
2 ^h		2,4	7,0		21,0		30,1	30,5	29,9	28,6	29,5		28,4
6 ^h	2,5			16,6		32,5	34,0		32,3	31,9	32,7	32,2	

c) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

pH	8,7	8,8	9,1	9,2	9,4	9,5	9,6	9,8	10,0	10,2			
2 ^h	8,0			22,5		23,0		21,3	22,0	22,2			
6 ^h	16,0	30,0	34,6		31,5		28,1	27,5	29,4	30,1			

d) p-Brom-phenyl-phosphorsäure

pH	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2	9,6	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4	
2 ^h	1,4		4,3	7,0	15,4	23,5		21,0		21,7	22,4	22,4	
6 ^h	4,0	10,6		33,0	35,5	29,2	26,0	24,7	26,0		28,0		

Tabelle VII Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung einiger p-substituierter aromatischer Phosphorsäureester durch vierwertige Cer-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure

pH	8,5	8,9	9,0	9,3	9,6	9,8	10,0	10,1				
2 ^h	5,5	7,5		13,4	15,5	17,8	19,4	19,8				
6 ^h	11,1		18,1	25,2	26,3	27,3	29,1	30,6				

b) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

pH	8,1	8,2	8,6	8,8	9,2	9,5	9,7	9,9	10,0	10,1		
2 ^h	9,3			19,1	24,2	25,7	25,1	26,9	27,5	26,7		
6 ^h		15,0	22,0		32,6	32,0	31,6	34,4	34,7			

c) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

pH	8,6	8,7	8,9	9,1	9,3	9,4	9,6	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2
2 ^h		10,0		17,5	22,9		27,3	26,0	25,5		26,5	26,7
6 ^h	16,0		24,5	30,7		33,2	30,8	29,7		30,8	31,5	

d) p-Brom-phenyl-phosphorsäure

pH	8,3	8,5	8,9	9,0	9,2	9,4	9,5	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3
2 ^h	11,3		15,7		20,0		27,3	26,0	25,4		26,0	25,8
6 ^h		22,7		30,0	33,7	35,8		32,6	31,4	31,8		33,8

Tabelle VIII Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung einiger p-substituierter aromatischer Phosphorsäureester durch Zirkonium-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,5	8,6	9,0	9,4	9,8	10,0	10,2	10,3			
2 ^h	15,3		18,2	17,2	14,6	12,2	10,1	11,8	12,5			
6 ^h	23,3	25,6		23,3	15,8	11,7	10,4	12,0	12,5			

b) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

pH	8,1	8,2	8,4	8,6	8,8	9,2	9,6	9,9	10,1	10,2	10,3	
2 ^h	30,5		32,7		30,1	27,1	23,9	22,7	23,8	23,5		
6 ^h		39,3		44,0	38,7	33,4	32,7	33,5		28,0		

c) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,7	8,8	9,2	9,4	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4
2 ^h	36,2	39,1		34,6		29,6		24,5	24,0		27,0	26,5
6 ^h	45,3		43,5		39,7		33,2		30,8	32,6	33,5	31,7

d) p-Brom-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,4	8,8	9,2	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	
2 ^h	30,9	31,3		25,8	18,3	16,7	17,2	18,0		17,1		
6 ^h	40,1	40,5	36,3	33,3	28,5		26,4		27,5		26,3	

Tabelle IX Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung einiger p-substituierter
aromatischer Phosphorsäureester durch Thorium-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,6	9,1	9,4	9,7	9,9	10,0	10,2	10,3			
2 ^h		37,1	43,7	39,0	31,1		29,3	32,4	31,0			
6 ^h	49,4	52,5	47,5	42,3	37,8	33,5	32,0	34,2	35,7			

b) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure

pH	8,1	8,2	8,4	8,8	9,0	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	
2 ^h	49,7		53,7	52,3		48,5		45,0	42,0	43,7	38,2	
6 ^h		56,3	58,0		51,4		46,5		44,0	45,2	42,7	

c) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,3	8,6	9,0	9,4	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2		
2 ^h		51,0	54,6	50,0	46,0	41,0	40,0	41,0	41,6	40,5		
6 ^h	56,1		60,3	56,7	49,9	45,3		47,8	48,8	47,3		

d) p-Brom-phenyl-phosphorsäure

pH	8,2	8,3	8,5	8,8	9,0	9,2	9,6	9,8	10,0	10,1	10,2	10,4
2 ^h		46,7		55,8	56,6		44,4		38,0	38,0	39,3	37,4
6 ^h	61,5		63,0	61,6		57,6		52,3		48,4	50,0	48,0

Tabelle X Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure und m-Kresyl-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,4	8,6	8,9	9,0	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,3
2 ^h		1,1		2,6		3,2	3,1	3,3	3,6	3,8		3,6
6 ^h	2,6		4,6	7,4		8,5		9,4		11,1	11,4	11,1

b) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,3	8,5	8,8	9,0	9,2	9,3	9,6	9,8	9,9	10,0	10,1	10,3
2 ^h		3,5		11,2		18,7	24,4	27,0	27,0		27,3	26,7
6 ^h	7,0		20,6		26,3	26,8	25,8	23,9		24,8	25,7	24,0

c) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,8	9,0	9,2	9,5	9,6	9,7	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3
2 ^h	3,9	6,7		10,0		15,9	22,0	22,0	23,5	23,0	23,0	
6 ^h	6,5		24,4	29,1	31,6		31,4		30,4		31,3	31,0

d) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,4	8,6	8,8	9,1	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,3	
2 ^h	27,2		29,2		25,3		21,4	21,4	22,5	22,6	21,9	
6 ^h		34,4		34,0	32,4	27,2	24,2	23,2	25,8		24,5	

e) m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,5	8,8	8,9	9,2	9,4	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	
2 ^h	38,2	42,5		43,0		38,7		35,0	34,5	35,0	36,3	
6 ^h	53,7	56,7	53,7		47,5		42,3		40,5	40,5	41,5	

f) m-Kresyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	9,0	9,4	9,6	9,8	10,0	10,15	10,25				
2 ^h	0,4	0,7	0,8	1,0	1,4	1,9	2,4	2,3				
6 ^h	2,0	3,0	2,7	2,8	3,3	5,0	6,5	6,4				

g) m-Kresyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,7	9,0	9,4	9,6	9,7	9,85	10,0	10,1	10,2			
2 ^h	2,0	4,0	15,0	21,2	21,7	19,3	21,5	21,7	21,4			
6 ^h	6,0	14,0	31,5	29,0	25,4	24,2	25,6	25,6	24,5			

h) m-Kresyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,3	8,4	8,8	9,0	9,2	9,4	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1
2 ^h		5,0		10,1		16,7	22,4	22,8		21,6	22,0	22,6
6 ^h	14,8		26,0	33,0	34,3	29,1	28,4		29,6		32,4	32,7

i) m-Kresyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,7	9,2	9,4	9,7	9,9	10,0	10,1	10,3	10,4		
2 ^h	27,7	32,0	30,1	28,0	25,8	23,2	18,3		23,2	21,5		
6 ^h	35,0	36,5	34,0	32,0	30,0	25,7		22,7	25,2	24,2		

k) m-Kresyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,2	8,3	8,7	9,2	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0	10,1	10,3	10,4
2 ^h	45,5		52,4	51,1	46,0		43,3		40,0	38,6	42,2	37,6
6 ^h		64,7	68,7	61,6		56,2		51,6		48,8	51,2	48,7

Tabelle XI Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der Cyclohexanol-phosphorsäure durch verschiedene Katalysatoren

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2, 5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die Spaltung des Esters in Prozenten an.

a) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	8,6	8,9	9,2	9,6	9,8	10,0	10,1	10,2
2 ^h	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7
6 ^h	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
96 ^h	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

b) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	8,6	8,9	9,2	9,6	9,8	10,0	10,1	10,2
2 ^h	0,4	0,8	1,2	1,5	2,0	2,1	2,1	2,0	2,1
6 ^h	0,8	1,4	1,9	2,3	2,8	3,0	2,9	2,7	2,6
96 ^h	5,2	5,6	5,2	4,7	4,6	5,2	4,9	4,6	4,4

c) (K)/Ans. = $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

pH	8,4	8,6	8,9	9,2	9,6	9,8	10,0	10,1	
2 ^h	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,2	
6 ^h	0,8	0,9	1,1	1,2	1,2	1,4	1,5	1,4	
96 ^h	1,4	1,7	1,6	2,0	2,4	2,6	2,5	2,4	

Tabelle XII Aktivitäts-pS-Kurven bei der Spaltung einiger aromatischer Phosphorsäureester durch drei- und vierwertige Cer-Ionen

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, auf das pH des jeweiligen Hydrolysemaximums eingestellt, zwischen 10^{-3} Mol und 10^{-6} Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^{\circ}\text{C}$; Zugabefolge B. Die Zahlen geben die abgespaltenen γ P an.

a) p-Kresyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,72	3,02	2,72	2,02	1,72	1,02	0,72
2^h	30	140	290	1175	1590	1225	300
6^h	30	140	290	1310	1850	2890	640

b) p-Kresyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,72	3,02	2,72	2,02	1,72	1,02	0,72
2^h	30	140	300	1200	940	780	640
6^h	31	150	300	1500	1760	1640	1380

c) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,66	2,96	2,66	1,96	1,66	0,96	0,66
2^h	30	150	300	1500	1920	2040	1400
6^h	30	155	310	1500	2400	3360	1840

d) p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,66	2,96	2,66	1,96	1,66	0,96	0,66
2^h	30	150	300	1020	1920	2200	1840
6^h	30	155	310	1550	2600	3320	2640

e) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,68	2,98	2,68	1,98	1,68	0,98	0,68
2^h	30	155	300	1550	1840	1920	580
6^h	30	155	310	1550	2240	3520	1200

f) p-Chlor-phenyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,68	2,98	2,68	1,98	1,68	0,98	0,68
2^h	30	150	300	1500	1920	1980	1320
6^h	30	155	310	1550	2960	3300	2800

g) m-Kresyl-phosphorsäure / $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,72	3,02	2,72	2,02	1,72	1,02	0,72
2^h	30	110	160	1140	1360	460	260
6^h	31	155	310	1140	1440	920	600

h) m-Kresyl-phosphorsäure / $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$-\log [\text{S}]$	3,72	3,02	2,72	2,02	1,72	1,02	0,72
2^h	31	145	300	1360	1400	1080	810
6^h	31	155	310	1550	2000	2160	1760

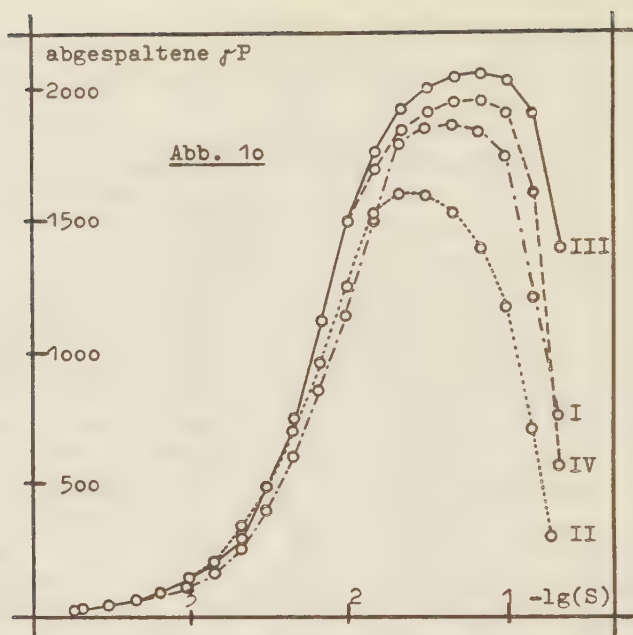


Abb. 10 Aktivitäts-pS-Kurven bei der Spaltung einiger Phosphorsäureester durch dreiwertige Cer-Ionen

- I = Phenyl-phosphorsäure
- II = p-Kresyl-phosphorsäure
- III = p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure
- IV = p-Chlor-phenyl-phosphorsäure

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer pH 9,0, zwischen 10^{-3} Mol und 10^{-6} Mol Substrat und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 2 Stunden; Zugabefolge B.

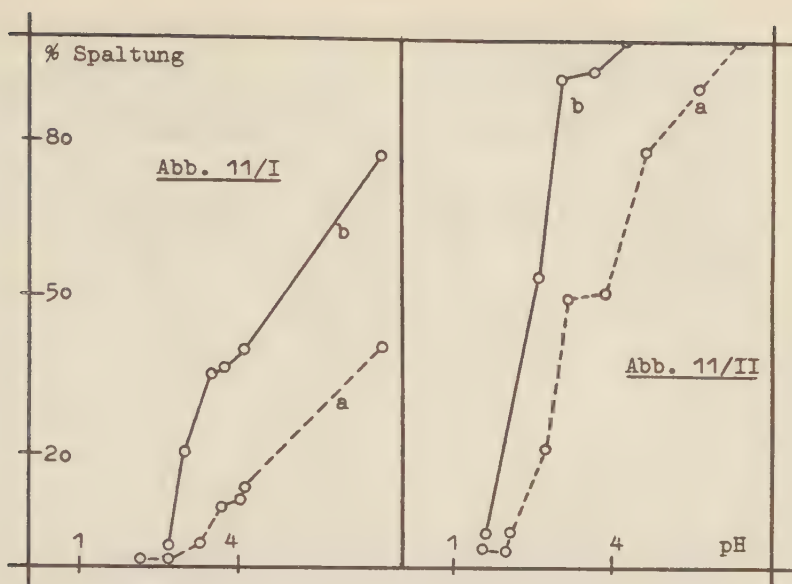


Abb. 11 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Kresyl-phosphorsäure durch Thorium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

- I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 a = nach zwei Stunden
 b = nach sechs Stunden
 II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 a = nach zwei Stunden
 b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol (II) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

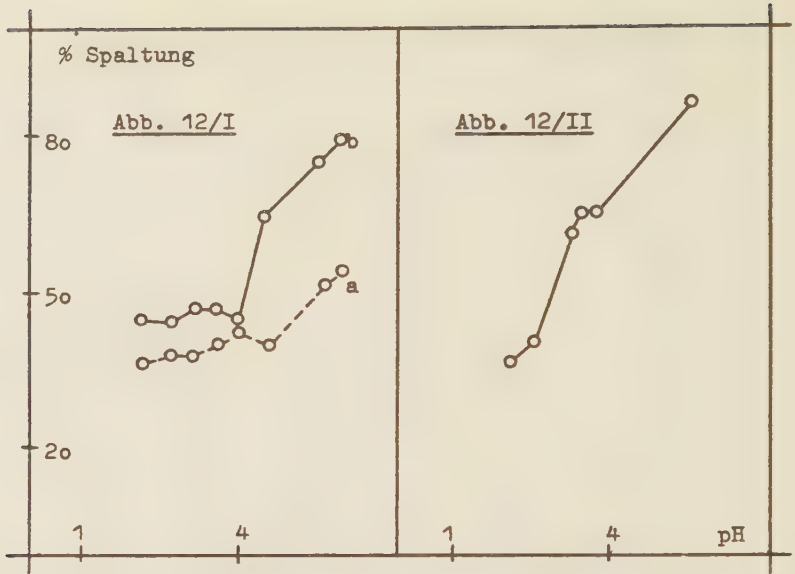


Abb. 12 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der m-Kresyl-phosphorsäure durch Zirkonium- und Thorium-Ionen

- I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
 a = nach zwei Stunden
 b = nach sechs Stunden
 II = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

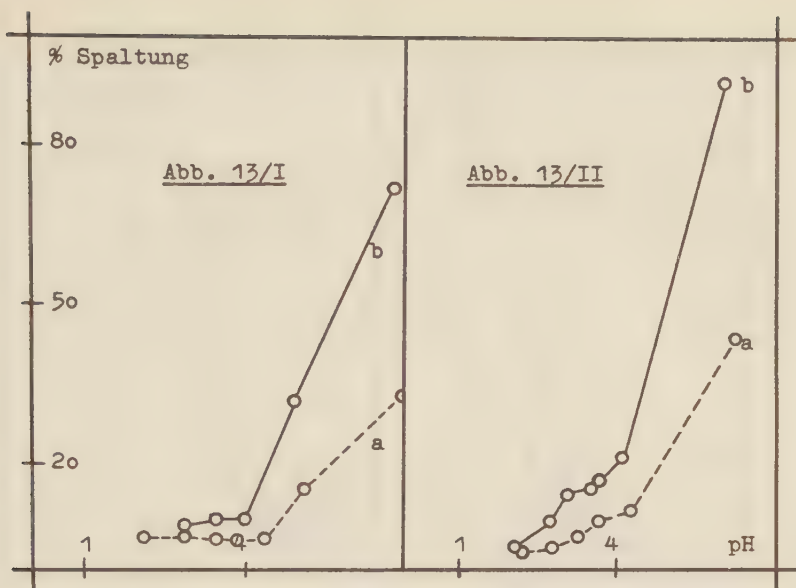


Abb. 13 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der m-Carboxy-phenyl-phosphorsäure durch Zirkonium und Thorium-Ionen

I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

II = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol Katalysator; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

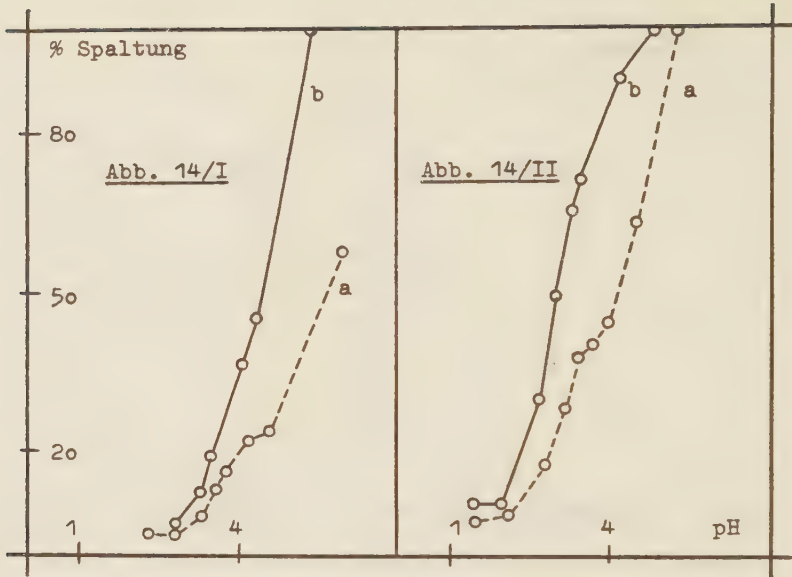


Abb. 14 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Carboxy-phenyl-phosphorsäure durch Thorium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol (II) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

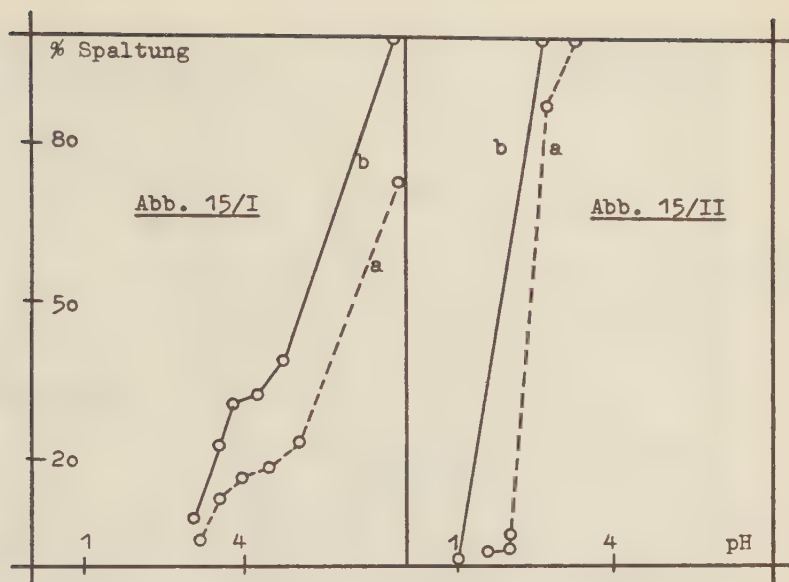


Abb. 15 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Chlor-phenylphosphorsäure durch Thorium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol (II) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

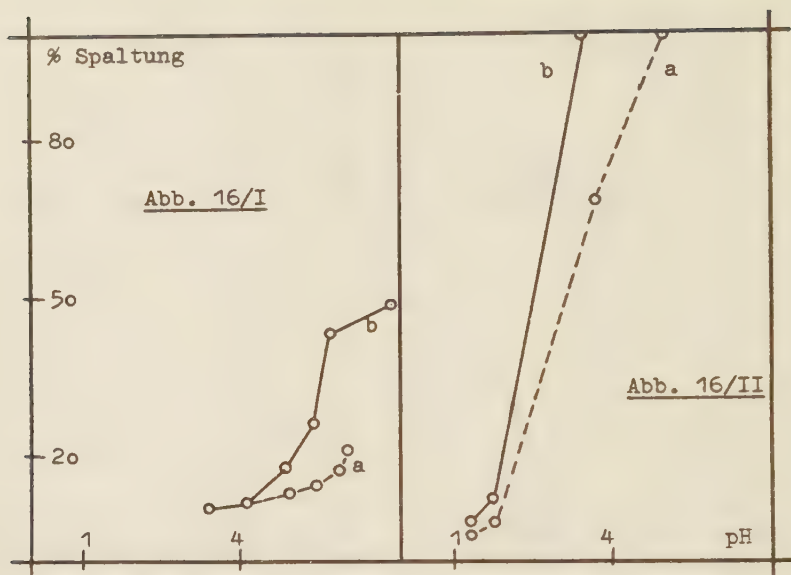


Abb. 16 Aktivitäts-pH-Kurven bei der Spaltung der p-Chlor-phenyl-phosphorsäure durch Zirkonium-Ionen in verschiedenen Konzentrationen

I = $0,75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

II = $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

a = nach zwei Stunden

b = nach sechs Stunden

Der Versuchsansatz von 10 ml enthält 4 ml 2,5n Ammoniumchlorid-Lösung, mit n/1 bzw. n/10 Salzsäure auf das gewünschte pH eingestellt, $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Substrat und $0,75 \cdot 10^{-4}$ (I) bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol (II) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $t = 37^\circ\text{C}$; Zugabefolge B.

F. Literaturverzeichnis

- (1) Anschütz, R. und G.D.Moore: Liebigs Ann.Chem., 239, 314 (1887)
- (2) Bailly, M.C.: Bull.Soc.chim.France, Mem. 9, 314 und 421 (1942)
- (2a) Bamann, E., L.Fernandez Sanchez und H.Trapmann:
Chem.Ber. 88, 1846 (1955)
- (3) Bamann, E., A.Gerl, B.Oechsner, J.Riehl und H.Trapmann:
Naturwissenschaften 47, 106 (1960)
- (4) Bamann, E., H.G.Haas und H.Trapmann: Naturwissenschaften 46, 73 (1959)
- (4a) Bamann, E. und M.Meisenheimer: Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1711 (1938)
- (5) Bamann, E. und W.-D.Mütterlein: Chem.Ber. 91, 471 (1958)
- (6) Bamann, E. und W.-D.Mütterlein: Chem.Ber. 91, 1322 (1958)
- (7) Bamann, E. und E.Nowotny: Chem.Ber. 81, 442 (1948)
- (7a) Bamann, E. und E.Nowotny: Chem.Ber. 81, 463 (1948)
- (8) Bamann, E., J.Riehl und R.Nicolai: Biochem.Z. 328, 12 (1956)
- (9) Bamann, E., A.Rother und H.Trapmann Arch. Pharm.
Ber. dtsch.pharmaz.Ges. 292/64, 29 (1959)
- (10) Bamann, E. und H.Trapmann: Chem.Ber. 88, 199 (1955)
- (10a) Bamann, E. und H.Trapmann: Arch. Pharm.Ber. dtsch. pharmaz. Ges.
289/61, 338 (1959)
- (10b) Bamann, E., H.Trapmann und A.Rother: Chem.Ber. 91, 1744 (1958)
- (11) Butcher, W.W. und F.H.Westheimer: J. Amer. chem. Soc. 77, 2420 (1955)
- (12) Desjobert, A.: Bull.Soc.chim.France, Mem. 14, 809 (1947)
- (13) Desjobert, A.: C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 224, 575 (1947)
- (14) Fiske, C.H. und Y.Subarrow: J.biol.Chem. 66, 375 (1925)
- (15) Gerl, A.: Dissertation Universität München 1960
- (16) Gubitz, K.: Dissertation Universität München 1959
- (17) Hammett, L.P.: J. Amer. chem. Soc. 59, 96 (1937)
- (18) Horiuchi, K.: J.Biochemistry (Tokyo) 14, 163 (1931)
- (19) Jaffé, H.H.: Chem.Reviews 53, 191 (1953)
- (20) Kraus, K.A. und R.W.Holmberg: J.physic.Chem. 58, 325 (1954)
- (21) Kraus, K.A. und J.S.Johnson: J. Amer. chem. Soc. 75, 5769 (1953)
- (22) Lefebvre, J.: J.Chim.physique Physico-Chim. biol. 55, 227 (1958)
- (23) Manaka, C.: J.Biochemistry (Tokyo) 14, 191 (1931)
- (24) Michaelis, L.: Biochem.Z. 234, 139 (1931)
- (25) Oechsner, B.: Dissertation Universität München 1960
- (26) Rapp, M.: Liebigs Ann.Chem. 224, 168 (1884)
- (27) Rosenmund, K.W. und H.Vogt: Arch. Pharm.Ber. dtsch. pharmaz. Ges.
281/53, 317 (1943)
- (28) Schriever, K. E.Bamann und R.Toussaint: Dtsch. Apotheker-Ztg.
97, 889 (1957)

- (29) Staab, H. A.: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 584
- (29a) Trapmann, H.: Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292/64, 362 (1959)
- (29b) Trapmann, H.: Naturwissenschaften 46, 141 (1959)
- (29c) Trapmann, H.: Arzneimittel-Forsch. 9, 341 und 403 (1959)
- (30) Vickery, R. C.: Chemistry of the Lanthanons, Butterworths Scientific Publications, London 1953, S. 69 und S. 213
- (31) Zetzsche, F. und M. Nachmann: Helv. chim. Acta 9, 420 (1926).

Lebenslauf

Am 16. März 1932 wurde ich in Ludwigshafen Rhein als Sohn des Baumeisters Hans Krauß und seiner Ehefrau Anna, geb. König geboren. Die Volksschule besuchte ich von 1938 bis 1942. Anschließend trat ich in das Humanistische - seit 1949 Altsprachliche - Gymnasium in Ludwigshafen/Rhein ein. Im Juni 1951 verließ ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife.

Meine berufliche Laufbahn begann mit der Einstellung als Apothekerpraktikant am 1. Oktober 1951 in der Einhorn-Apotheke zu Ludwigshafen/Rhein. Nach dem pharmazeutischen Vorexamen, das ich im September 1953 in Kaiserslautern ablegte, studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München Pharmazie. Der pharmazeutischen Staatsprüfung unterzog ich mich im November 1957. Am 1. Dezember 1958 wurde mir die staatliche Bestallung als Apotheker erteilt.

Mit den experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation begann ich am 1. Dezember 1957 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. B a m a n n. Meine wissenschaftliche Ausbildung vertiefte ich durch den Besuch von Vorlesungen und Übungen in Physiologischer Chemie, Anorganischer Chemie, Hygiene und Bakteriologie.

